

**PREPARATION AND COMPOSITION OF BISPHENOL A
DIHYDROXYALKYLENE ETHER**

Patent Number: JP3041045
Publication date: 1991-02-21
Inventor(s): KAWATO YOSHIYUKI; others: 03
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP3041045
Application Number: JP19890176549 19890707
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C43/23; B01J23/04; C07C41/03; C08G65/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To prepare the subject component in a high purity by partially neutralizing an alkaline catalyst at a specific intermediate addition reaction stage and further adding an alkylene oxide to the reaction solution when bisphenol A is addition-reacted with the alkylene oxide in the presence of the alkaline catalyst in an aqueous medium.

CONSTITUTION:When an alkylene oxide and bisphenol A are subjected to an addition-reaction in the presence of an alkaline catalyst in an aqueous medium, the alkaline catalyst is partially neutralized at the addition reaction stage of 1-2,2 moles of the alkylene oxide per mole of the bisphenol A and the alkylene oxide is further added to provide a bisphenol A dihydroxyalkylene ether containing small amounts of the un-reacted raw materials and by-products. A composition containing the addition product of 1-5 moles of the alkylene oxide to 1 mole of the bisphenol A, etc., can be utilized as a glycol component for unsaturated polyester resins, polyester resins, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

This Page Blank (uspto

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-41045

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月21日

C 07 C 43/23
B 01 J 23/04
C 07 C 41/03
C 08 G 65/28

F 7419-4H

NQP 6917-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ビスフェノールAジオキシアルキレンエーテルの製造法および組成物

⑯ 特 願 平1-176549

⑰ 出 願 平1(1989)7月7日

⑱ 発 明 者 川 戸 良 行 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 藤 巻 佳 久 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 大 島 龍 吉 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 伊 藤 隆 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

ビスフェノールAジオキシアルキレンエーテルの製造法および組成物

2. 特許請求の範囲

1. 水性媒体中でアルカリ性触媒の存在下アルキレンオキシドとビスフェノールAを反応させ、ビスフェノールAジオキシアルキレンエーテル組成物を製造するにあたり、ビスフェノールA 1モル当り1～2. 2モルのアルキレンオキシドを付加した段階でアルカリ性触媒を部分的に中和し、更にアルキレンオキシドを付加することを特徴とするビスフェノールAジオキシアルキレンエーテルの製造法。

2. アルカリ性触媒の20～99モル%を部分的に中和する請求項1記載の製造法。

3. アルキレンオキシドの全付加モル数が、ビスフェノールA 1モル当り2～2. 8モルである請求項1または2記載の製造法。

4. ビスフェノールA 0. 1重量%以下

ビスフェノールAアルキレンオキシド1モル付加物 0. 1重量%以下

ビスフェノールAアルキレンオキシド2モル付加物 90 重量%以上

ビスフェノールAアルキレンオキシド3モル付加物 10 重量%以下

ビスフェノールAアルキレンオキシド4モル付加物 5 重量%以下

ビスフェノールAアルキレンオキシド5モル付加物 1 重量%以下

炭素数2～40のグリコール類

1 重量%以下

イソプロペニルフェノールアルキレンオキシド1モル付加物 0. 1重量%以下

フェノールアルキレンオキシド1モル付加物 0. 1重量%以下

からなることを特徴とするビスフェノールAジオキシアルキレンエーテル組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はビスフェノール A ジオキシアルキレンエーテルの製造法および組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来フェノール類のオキシアルキレンエーテルの製造法としては、水性媒体中でアルカリ性条件下アルキレンオキシドを付加する方法がある（例えば特公昭51-4977号公報）。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし従来の技術ではビスフェノール A（以下 B I S - A と略す）ジオキシアルキレンエーテル組成物中の B I S - A アルキレンオキシド 2 モル付加物の純度が低く、未反応物（B I S - A, B I S - A アルキレンオキシド 1 モル付加物など）、副生成物（B I S - A アルキレンオキシド 3, 4, 5 モル付加物, イソプロベニルフェノールアルキレンオキシド 1 モル付加物, フェノールアルキレンオキシド 1 モル付加物 など）の含有量が多い。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは純度が高く、未反応物、副生成

物の少ない B I S - A ジオキシアルキレンエーテルの製造法および組成物について鋭意検討を行った結果本発明に到達した。

すなわち本発明は水性媒体中でアルカリ性触媒の存在下アルキレンオキシドと B I S - A を反応させ、B I S - A ジオキシアルキレンエーテル組成物を製造するにあたり、B I S - A 1 モル当たり 1 ~ 2, 2 モルのアルキレンオキシドを付加した段階でアルカリ性触媒を部分的に中和し、更にアルキレンオキシドを付加することを特徴とする B I S - A ジオキシアルキレンエーテルの製造法；および

B I S - A	0. 1 重量% 以下
B I S - A アルキレンオキシド 1 モル付加物	0. 1 重量% 以下
B I S - A アルキレンオキシド 2 モル付加物	90 重量% 以上
B I S - A アルキレンオキシド 3 モル付加物	10 重量% 以下
B I S - A アルキレンオキシド 4 モル付加物	

5 重量% 以下

B I S - A アルキレンオキシド 5 モル付加物

1 重量% 以下

炭素数 2 ~ 40 のグリコール類

1 重量% 以下

イソプロベニルフェノールアルキレンオキシド 1 モル付加物

0. 1 重量% 以下

フェノールアルキレンオキシド 1 モル付加物

0. 1 重量% 以下

からなることを特徴とする B I S - A ジオキシアルキレンエーテル組成物である。

アルキレンオキシド（以下 A O と略す）としては炭素数 2 ~ 4 の A O およびその置換体があげられる。炭素数 2 ~ 4 の A O としてはエチレンオキシド（以下 E O と略す）、プロピレンオキシド（以下 P O と略す）、ブチレンオキシドなどがあげられ、その置換体としてはフェニル置換体（ステレンオキシドなど）およびハロゲン置換体（エビクロロヒドリンなど）があげられる。

A O のうち好ましいものは E O および P O であ

る。

B I S - A と A O は水性媒体中でアルカリ性触媒の存在下反応させる。

水性媒体としては水あるいは水と水溶性溶媒の混合物があげられる。水溶性溶媒としては一価および多価アルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）、エーテル類（チトラヒドロフランなど）、非プロトン性極性溶媒（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど）およびこれらの二種以上の混合物があげられる。また水と水溶性物質（トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）の混合物も使用できる。

水性媒体で好ましいものは水である。

水性媒体と B I S - A の重量比は通常 90 : 10 ~ 10 : 90、好ましくは 80 : 40 ~ 20 : 80 である。

アルカリ性触媒としてはアルカリ触媒（苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、金属ナトリウムなど）、アミン触媒（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなど）およびアルキルアンモニウムハイドロキシド（テトラメチルアンモニウムハイドロキシドなど）があげられる。これらのうち好ましいものはアルカリ触媒であり、特に好ましいものは苛性ソーダおよび苛性カリである。

アルカリ性触媒の使用量は重量基準でBIS-A 100部に対して通常0.05～20部、好ましくは0.1～10部である。

BIS-AにAOを反応させる方法はBIS-A、水性媒体およびアルカリ性触媒をオートクレーブに仕込、釜内を窒素で置換した後、攪拌しながら所定温度に昇温して、AOを徐々に仕込ながら常圧または加圧下（たとえば0～2Kg/cm²）で反応させていく。反応温度は通常30～150℃、好ましくは80～110℃、さらに好ましくは80～100℃である。反応時間は通常2～

8時間である。

AOをBIS-A 1モル当り1～2.2モル付加した段階でアルカリ性触媒を部分的に中和する。BIS-A 1モル当りAOの付加が1モル未満でアルカリ性触媒を部分中和すると未反応物（BIS-A、BIS-AAO 1モル付加物など）の残存量が多く、BIS-AAO 2モル付加物の純度が上がらない。2.2モルより多いとアルカリ性触媒を部分中和すると副生成物（BIS-AAO 3モル、4モル、5モル付加物など）の生成が多く、BIS-AAO 2モル付加物の純度が上がらない。

部分中和は酸を用いて行う。使用される酸としては無機酸（燐酸、塩酸、硫酸など）、有機酸（酢酸、乳酸、マレイン酸、パラトルエンスルホン酸など）があげられる。好ましいものは燐酸および乳酸である。

部分中和はアルカリ性触媒の20～99モル%、好ましくは40～90モル%を中和するように行う。

部分中和が20モル%未満であれば副生成物（BIS-AAO 3モル、4モル、5モル付加物、イソプロベニルフェノールAO 1モル付加物など）の生成が多く、BIS-AAO 2モル付加物の純度が上がらない。

部分中和は1回行ってよく、また複数回たとえば2～3回行ってよい。

部分中和後さらにAOを付加し、BIS-A ジオキシアルキレンエーテルを得る。

AOの全付加モル数はBIS-A 1モル当り通常2～2.8モル、好ましくは2.2～2.8モルである。

AOの全付加モル数が2モル未満であれば未反応物（BIS-A、BIS-AAO 1モル付加物など）の残存量が多く、2.8モルより多いと副生成物（BIS-AAO 3モル、4モル、5モル付加物など）が多くなりいずれの場合もBIS-AAO 2モル付加物の純度が上がらない。

AO付加後は水性媒体を分液して除去した後、水洗、濾過、トッピングを行うことにより、炭

素数2～40のグリコール類、未中和のアルカリ性触媒、中和されたアルカリ性触媒、水などを除去してBIS-A ジオキシアルキレンエーテルを得る。

BIS-AAO 2モル付加物は90重量%以上、好ましくは95重量%以上である。

BIS-A、BIS-AAO 1モル付加物、イソプロベニルフェノールAO 1モル付加物、

フェノールAO 1モル付加物はいずれもそれぞれ0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下である。

本発明の組成物は不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル繊維などのグリコール成分として使用されるので、未反応物であるBIS-A、BIS-AAO 1モル付加物、副生成物であるイソプロベニルフェノールAO 1モル付加物、フェノールAO 1モル付加物から選ばれた少なくとも1つの化合物を1重量%より多く含有すると縮合反応を停止させ、目的としたTg、分子量、軟化点、フィルム物

性、硬度を有する樹脂（ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂など）が得られない。

BIS-AAO3モル付加物は10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

BIS-AAO4モル付加物は5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

BIS-AAO5モル付加物は1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。

BIS-AAO3モル、4モル、5モル付加物のそれぞれの含有量が本発明の組成物より多く含有されると、目的とするTg、熱軟化点、フィルム物性、硬度を有する樹脂が得られない。

炭素数2～40のグリコール類としては、水性媒体にAOが付加した化合物たとえば、水性媒体として水を用い、AOとしてEOを用いた場合にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量200～400）などがあげられる。AOとしてPOを用いた場合にはプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロ

ピレングリコールなどがあげられる。

炭素数2～40のグリコール類は1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。これを1重量%より多く含有すると、目的とするTg、熱軟化点、フィルム物性、硬度を有する樹脂が得られない。

炭素数2～40のグリコール類としては、水性媒体にAOが付加した化合物たとえば、水性媒体として水を用い、AOとしてEOを用いた場合にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量200～400）などがあげられる。AOとしてPOを用いた場合にはプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロ

以上は組成物を基準とした含量であり、組成物中の各成分の含量はガスクロにて定量した。

【実施例】

以下に本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

内容積1LのオートクレーブにBIS-A300g、水300g、触媒としてKOHを4g加え、反応温度90℃でEOを118g加えた。2時間反応させた後隣酸1.5gを加え部分中和を行った。さらに90℃でEO30gを加え2時間反応させた。90℃で分液し、水を除去した後水300gを加えて90℃で1時間水洗し、分液、水除去し、活性白土処理して濾過した。130℃で2時間減圧トッピングして本発明の組成物400gを得た。

組成物の組成、分析値は下記の通り。

(組成)

BIS-A	0.003 (重量%)
BIS-AEO1モル付加物	0.008
BIS-AEO2モル付加物	97.3
BIS-AEO3モル付加物	2.4
BIS-AEO4モル付加物	0.1
BIS-AEO5モル付加物	ND
炭素数2～40のグリコール類	0.21

イソプロペニルフェノールEO1モル付加物

0.005

フェノールEO1モル付加物 0.001

(分析値)

外観	白色固状
色相 (ハーゼン法)	10
水分 (重量%)	0.08
アルカリ価 (mg KOH/g)	2
OH-V	348

実施例2

内容積1LのオートクレーブにBIS-A300g、水200g、触媒としてKOHを4g加え、反応温度90℃でEOを118g加えた。2時間反応させた後隣酸4.2gを加え部分中和を行った。さらに90℃でEO30gを加え2時間反応させた。90℃で分液し、水を除去した後水300gを加えて90℃で1時間水洗し、分液、水除去し、活性白土処理して濾過した。130℃で2時間減圧トッピングして本発明の組成物400gを得た。

組成物の組成、分析値は下記の通り。

(組成)

BIS-A	0.005 (重量%)
BIS-AEO1モル付加物	0.010
BIS-AEO2モル付加物	98.8
BIS-AEO3モル付加物	2.8
BIS-AEO4モル付加物	0.1
BIS-AEO5モル付加物	ND
炭素数2~40のグリコール類	0.25
イソプロペニルフェノールEO1モル付加物	0.004
フェノールEO1モル付加物	0.002

(分析値)

外観	白色固状
色相(ハーゼン法)	10
水分(重量%)	0.08
アルカリ価(mg KOH/g)	4
OH-V	348

実施例3

内容積1LのオートクレーブにBIS-A30

0g、水200g、触媒としてNaOHを4g加え、反応温度80℃でPOを153g加えた。2時間反応させた後燐酸1.6gを加え部分中和を行った。さらに80℃でPO38gを加え2時間反応させた。80℃で分液し、水を除去した後水300gを加えて80℃で1時間水洗し、分液、水除去し、活性白土処理して濾過した。130℃で2時間減圧トッピングして本発明の組成物440gを得た。

組成物の組成、分析値は下記の通り。

(組成)

BIS-A	0.004 (重量%)
BIS-APO1モル付加物	0.008
BIS-APO2モル付加物	88.5
BIS-APO3モル付加物	1.3
BIS-APO4モル付加物	0.05
BIS-APO5モル付加物	ND
炭素数2~40のグリコール類	0.15
イソプロペニルフェノールPO1モル付加物	0.003

フェノールPO1モル付加物	0.002
---------------	-------

(分析値)

外観	透明粘稠液状
色相(ハーゼン法)	10
水分(重量%)	0.05
アルカリ価(mg KOH/g)	3
OH-V	320

比較例1組成物

(組成)

BIS-A	0.3 (重量%)
BIS-AEO1モル付加物	1.0
BIS-AEO2モル付加物	92.0
BIS-AEO3モル付加物	5.0
BIS-AEO4モル付加物	1.0
BIS-AEO5モル付加物	ND
炭素数2~40のグリコール類	0.21
イソプロペニルフェノールEO1モル付加物	0.03
フェノールEO1モル付加物	0.05

比較例2組成物

(組成)

BIS-A	0.005 (重量%)
BIS-AEO1モル付加物	0.009
BIS-AEO2モル付加物	82.3
BIS-AEO3モル付加物	15.0
BIS-AEO4モル付加物	1.9
BIS-AEO5モル付加物	0.6
炭素数2~40のグリコール類	0.15
イソプロペニルフェノールEO1モル付加物	0.005

フェノールEO1モル付加物	0.004
---------------	-------

比較例3組成物

(組成)

BIS-A	0.003 (重量%)
BIS-AEO1モル付加物	0.008
BIS-AEO2モル付加物	95.0
BIS-AEO3モル付加物	1.3
BIS-AEO4モル付加物	0.2
BIS-AEO5モル付加物	ND
炭素数2~40のグリコール類	0.15

イソプロベニルフェノールEO1モル付加物
0.005

フェノールEO1モル付加物 0.004

比較例4組成物

(組成)

BIS-A 0.004 (重量%)

BIS-AEO1モル付加物 0.009

BIS-AEO2モル付加物 98.3

BIS-AEO3モル付加物 2.0

BIS-AEO4モル付加物 0.1

BIS-AEO5モル付加物 ND

炭素数2~40のグリコール類 0.25

イソプロベニルフェノールEO1モル付加物

0.85

フェノールEO1モル付加物 0.45

比較例5組成物

(組成)

BIS-A 0.005 (重量%)

BIS-AEO1モル付加物 0.013

BIS-AEO2モル付加物 85.5

BIS-AEO3モル付加物 9.3

BIS-AEO4モル付加物 3.4

BIS-AEO5モル付加物 0.7

炭素数2~40のグリコール類 0.15

イソプロベニルフェノールEO1モル付加物

0.85

フェノールEO1モル付加物 0.30

使用例1 (ポリエステル樹脂の合成)

実施例1. 2の本発明の組成物189.8g (モル比0.55), エチレングリコール107.2g (モル比1.85), ジメチルテレフタレート203g (モル比1.00), 酢酸亜鉛0.09g, 三酸化アンチモン0.09gを1Lセパラブルコルベンに仕込んだ。窒素気流下200℃×5時間常圧で縮重合反応を行った。さらに270℃, 0.2mmHgの条件下3時間減圧縮重合反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

比較例1~5の組成物を同量用いて上と同様に縮重合反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂のTgを表-1に

示す。

Tgはパーキンスエルマー社製DSCII型ディファレンシャル・スキャニング・カロリメーターを用いて昇温速度20℃/分で測定した。

表-1 ポリエステル樹脂Tg

使用組成物	Tg (℃)
実施例1組成物	78.5
実施例2組成物	77.9
比較例1組成物	73.5
比較例2組成物	74.0
比較例3組成物	72.0
比較例4組成物	69.8
比較例5組成物	70.3

〔発明の効果〕

本発明の製造法はBIS-Aジヒドロキシアレキレンエーテルが高純度で得られ、未反応物 (BIS-A, BIS-AAO1モル付加物), 副生成物 (BIS-AAO3~5モル付加物, イソプロベニルフェノールAO1モル付加物, フェノール

ルAO1モル付加物)の生成が少ない製造法である。

本発明の組成物は不飽和ポリエステル樹脂, ポリエステル樹脂, ポリウレタン樹脂, ポリエステル繊維などのグリコール成分として用いた場合、良好な反応性を示し、得られる樹脂の物性 (Tg, 熱軟化点, フィルム物性, 硬度) も所期の目的にかなったものが得られる。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



手続補正書

特許庁長官 吉田文毅 殿 平成 1年 7月10日 通

1. 事件の表示

01-176547
平成1年7月7日提出の特許願(3)

2. 発明の名称

ビスフェノールAジオキシアルキレンエーテルの製造法
および組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 京都市東山区一橋野本町11番地の1
名称 (228) 三洋化成工業株式会社
代表者 藤本 武彦

4. 補正命令の日付
自発

5. 補正により増加する請求項の数 0

6. 補正の対象

明細書の発明の名称および発明の詳細な説明の各欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

特開平3-41045(7)

(1) 明細書、第1頁の発明の名称を「ビスフェノールAジオキシアルキレンエーテルの製造法および組成物」と訂正する。

(2) 同書、第10頁、下から第2行の「1重量%」を「0.1重量%」と訂正する。

(3) 同書、第12頁、第7行から第15行を削除する。

(4) 同書、第18頁、下から第1行の「0.15」を「3.5」と訂正する。

(5) 同書、第20頁、第10行の「モル比0.55」を「モル比0.56」と訂正する。



This Page Blank Page